Also published as:

JP2605816 (B2)

# VAPOR DEPOSITED POLYESTER FILM

Publication number: JP2050837 (A) Publication date: 1990-02-20

Inventor(s): MAEDA KOZO; YAMADA KOJI; KUZE KATSURO

Applicant(s): TOYO BOSEKI

Classification:

- international: B32B15/09; B32B15/08; B32B27/36; C08J7/04; C23C14/20;

B32B15/08; B32B27/36; C08J7/00; C23C14/20; (IPC1-

7): B32B15/08; B32B27/36; C08J7/04; C23C14/20

- European:

Application number: JP19880202368 19880812 Priority number(s): JP19880202368 19880812

# Abstract of **JP 2050837 (A)**

PURPOSE:To enhance adhesiveness in the presence of water by providing an inorg, vapor deposition layer to the surface of the coating layer of a base film and forming said coating layer from a composition based on specific polyester and specific polyurethane. CONSTITUTION:A coating layer is formed to at least the single surface of a base film composed of a polyester resin and an inorg, vapor deposition layer is provided to the surface of the coating layer. Said coating layer is formed from a composition based on substantially water-insoluble water-dispersible polyester (a) and polyurethane (b). The polyester (a) consists of dicarboxylic acid containing 0.5-5mol.% of dicarboxylic acid having a metal sulfonate group and 50mol.% or more of aromatic dicarboxylic acids and glycols and has glass transition temp. of 100 deg.C or less.; The polyester (b) is obtained from polyester polyol and diisocyanate components. The polyester (a) and the polyester (b) are contained in a composition in a wt. ratio of 95:5-10:90. An inorg, substance is vapor-deposited on the surface of the coated polyester film thus obtained.

Data supplied from the **esp@cenet** database — Worldwide

#### ⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪特許出願公開

④公開 平成2年(1990)2月20日

#### 平2-50837⑩ 公 開 特 許 公 報 (A)

®Int. Cl. 5 識別記号 庁内整理番号 B 32 B 27/36 7016-4F 7310-4F 8722-4K 7446-4F 15/08 1 0 4 23 08 С CFD F J 審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 10 頁)

60発明の名称 蒸着ポリエステルフイルム

> 21)特 願 昭63-202368

22出 願 昭63(1988) 8月12日

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合 72発 明者 前 田

研究所内

滋賀県大津市堅田2丁目1番1号 東洋紡績株式会社総合 72)発 明 者  $\mathbf{H}$ 浩 Ш

研究所内

福井県敦賀市東洋町10番24号 東洋紡績株式会社総合研究 @発 明 者 久 世 勝 朗

所敦賀分室内

東洋紡績株式会社 勿出 願 人

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

個代 理人 弁理士 山本 秀策

#### 細書

# 1. 発明の名称

蒸着ポリエステルフィルム

# 2. 特許請求の範囲

1. ポリエステル系樹脂でなる基材フィルムの 少なくとも片面に被覆層が形成された被覆ボリエ ステルフィルムの該被覆層表面に、無機物蒸着層 が設けられた蒸着ポリエステルフィルムであって、

該被覆層が、実質的に水不溶性でかつ水分散性 のポリエステル(a)およびポリウレタン(b)を主成分 とする組成物により形成され、

該実質的に水不溶性でかつ水分散性のポリエス テル(a)が、スルホン酸金属塩基を有するジカルボ ン酸類を 0.5~5モル%の割合で、そして芳香族 ジカルボン酸を50モル%以上の割合で含有するジ カルボン酸類;およびグリコール類からなり,

該ポリエステルのガラス転移温度が 100℃以下 であり,

該実質的に水不溶性でかつ水分散性のポリウレ タン(b)が、ポリエステルポリオールおよびジイソ

シアネート成分から得られ, そして,

該ポリエステル(a)およびポリウレタン(b)が該組 成物中に95:5~10:90の重量比で含有される,

蒸着ポリエステルフィルム。

2. 前記被覆ポリエステルフィルムが、少なく とも一軸方向に配向された特許請求の範囲第1項 に記載のフィルム。

#### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は, 包装材料, 装飾用材料, 各種保護被 膜などに用いられる蒸着ポリエステルフィルム、 特に蒸着層と基材フィルムとの接着性が、水の存 在下においても極めて優れる蒸着ポリエステルフ ィルムに関する。

### (従来の技術)

金属や金属酸化物が蒸着されたポリエステルフ ィルム、特に金属蒸着ポリエチレンテレフタレー トフィルムはガスバリヤー性、水分不透過性、可 視・紫外光の遮蔽性、熱線反射性などに優れるた め、各種の用途に利用されている。例えば、食品

. 2

や工業部品用の包装材料、装飾用材料、窓ガラスの遮蔽用材料、金・銀糸用材料、各種保護被膜用材料などに利用されている。しかし、上記蒸着フィルムの基材層と蒸着層との接着性(密着性)、特に水が存在する場合の接着性は必ずしも充分であるとはいえない。例えば、金属蒸着されたポリエステル系基材フィルムのフィルム表面にポリオレフィン系樹脂でなるヒートシール層が積層されたヒートシールフィルムで食品を包装した場合に、殺菌を目的として煮沸処理を行うと、蒸着層が容易に剝離するという欠点がある。

ポリエステル基材フィルムと金属蒸着層との接着力を改善する方法としては、例えば、特公昭55-232 号公報および特開昭56-16549号公報に、ポリエステルの他に他の共重合体組成物を混合して基材フィルムを調製する方法が開示されている。さらに、特開昭57-87357号公報には、基材フィルムの表面状態を物理的に変化させる方法が、そして、特公昭59-51424号公報には、基材フィルム表面に特定の樹脂組成物溶液を塗布して該樹脂組成物の

3

熱水の存在下における接着性がなお充分であると はいえない。

ポリエステル基材とそれに積層される層との接着性を向上させる下塗り剤として、例えば特開昭48-37480号公報には、特定のポリエステル系樹脂およびポリエーテル系樹脂組成物が開示されている。これらの樹脂組成物は基材となるポリエステルに対する接着性は良好であるが、積層されるべき金属蒸着層に対する接着性が不充分であることが多い。さらに、上記樹脂組成物を基材に塗布する場合には有機溶剤が使用されるため、上記特公昭59-51424号公報の場合と同様、引火性や毒性のため作業上の危険を伴う。

有機溶剤を使用しないで基材フィルム上に下塗り層を形成する方法としては、特公昭54-16557号公報に、含有成分を水溶性に変化させた組成物を含む水性溶液を塗布する方法が開示されている。しかし、使用される組成物が本質的に水溶性であるため、例えば得られた蒸着フィルムは耐水性に乏しいという欠点がある。製造工程においても水

層を形成する方法が開示されている。しかし、これらの方法を採用しても基材フィルムもしくは積層フィルムと金属蒸着層との接着性は、いまだ充分にあるとはいえず、特に水(特に熱水)の存在下においてはその接着性が不充分である。さらに、上記方法のうちで、特公昭59-51424号公報に記載の樹脂組成物溶液を塗布する方法においては、有機溶剤が使用されるため引火性や毒性が憂慮され、作業上の危険を伴う。公害発生、省エネルギーなどの点からも好ましくない。

基材フィルムとその表面に形成される被覆層との水の存在下における接着性を高める方法としては、例えば、特公昭55-45835号公報および特公昭55-12870号公報に、基材フィルムと印刷層との接着性を改善する方法が開示されている。この方法によれば、基材フィルムに特定の組成のボリエステルがプレンドされる。しかし、この方法は、基材フィルムに積層される層が印刷層である場合には比較的優れた効果が得られるが、積層される層が金属蒸着層である場合には、水の存在下、特に

4

系溶媒は疎水性の基材フィルムに対して濡れが悪 く、均一な塗膜が得られにくいという欠点もある。

このように、金属などの無機素着層とポリエステル系基材フィルムとの接着性、特に水の存在下における接着性が良好であり、例えば得られた製品をボイル処理することが可能であるような蒸着ポリエステルフィルムは得られていないのが現状である。

#### (発明が解決しようとする課題)

本発明は上記従来の課題を解決するものであり、 その目的とするところは、金属蒸着層との層間接 着性、特に水の存在下における接着性に優れた蒸 着ポリエステルフィルムを提供することにある。

## (課題を解決するための手段および作用)

本発明の蒸着ポリエステルフィルムは、ポリエステル系樹脂でなる基材フィルムの少なくとも片面に被覆層が形成された被覆ポリエステルフィルムの該被覆層表面に無機物蒸着層が設けられた蒸着ポリエステルフィルムであって;該被覆層が、 実質的に水不溶性でかつ水分散性のポリエステル (a)およびポリウレタン(b)を主成分とする組成物により形成され;該実質的に水不溶性でかつ水分散性のポリエステル(a)が、スルホン酸金属塩基を有するジカルボン酸類を 0.5~5 モル%の割合で、そして芳香族ジカルボン酸を50モル%以上の割合で含有するジカルボン酸類、およびグリコール類からなり;該ポリエステルのガラス転移温度が100で以下であり;該実質的に水不溶性でかつ水分散性のポリウレタン(b)が、ボリエステルポリオールおびジイソシアネート成分から得られようでは、ままリエステル(a)およびポリウレタン(b)が該組成物中に95:5~10:90の重量比で含有される。

本発明の蒸着ポリエステルフィルムに用いられる基材フィルムとしては、熱可塑性ポリエステル系樹脂のフィルム、例えば、ポリエチレンテレフタレート、ポリプチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレートなどのフィルムが好適である。特にその成分の80%以上がポリエチレンテレフタレートに相当する(つまりテレフタル酸成分およびエチレングリコール成分が全成分の80%以上で

7

コールまたは炭素数6~12個の脂環族グリコールが好適である。このようなグリコールとしては、エチレングリコール、1、2ープロパンジオール、1、3ープロパンジオール、1、4ープタンジオール、1、3ー サンジメタノール、1、3ー シクロヘキサンジメタノール、1、4ーシクロル、ローシクリコール、ローシーングリコール、ジェチレングリコール、トリエチレングリコールを使用することも可能であり、それにはポリエチレングリコール、ポリプロールなどがある。

これらの酸成分とジカルボン酸成分とは、通常の方法により重合(あるいは共重合)されてポリエステルが調製される。このポリエステルは、必要に応じて、適宜混合され、通常、溶融・押出により、あるいは溶剤に溶解させてキャスティングすることによりフィルム(基材フィルム)が得ら

ある) 共重合ポリエステルフィルム, またはポリ エチレンテレフタレートを80%以上の割合で含有 するポリエステルプレンドフィルムが好適に用い られる。このような共重合ポリエステルフィルム またはポリエステルプレンドフィルムの、上記ポ リエチレンテレフタレート成分以外のポリエステ ル成分は, 任意のポリエステル成分であり得る。 そのようなポリエステルを構成するジカルボン酸 成分としては、芳香族、脂肪族および脂環族のジ カルボン酸がいずれも使用され得る。芳香族ジカ ルボン酸としては、イソフタル酸、オルソフタル 酸, 2,6 -ナフタレンジカルボン酸などが、脂肪 族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、 セバシン酸,シュウ酸などが、そして、脂環族ジ カルボン酸としては、1,3-シクロペンタンジカ ルボン酸、 1,4-シクロヘキサンジカルボン酸な どがある。芳香族ジカルボン酸としては、p-ヒ ドロキシ安息香酸などのオキシ酸の一部が好適に 利用される。上記ポリエステルを構成するグリコ ール成分としては、炭素数2~8個の脂肪族グリ

8

れる。使用される基材フィルムは、必要に応じて、一軸もしくは二軸延伸される。

上記基材フィルム表面に形成される被覆層に用 いられる組成物中に含有される樹脂のうち、ポリ エステル(a)は実質的に水不溶性でかつ水分散性で あり、該ポリエステルを構成するジカルボン酸成 分は、そのうちの 0.5~5モル%が、上記のよう に、スルホン酸金属塩(金属スルホネートを有す る)基を持つジカルボン酸であり、かつ50モル% 以上が芳香族ジカルボン酸である。ここで「実質 的に水不溶性である」とは、試験すべき重合体を 80℃の熱水に浸漬し撹拌しても、この熱水中に該 重合体が消散しないことをいう。さらに具体的に は、試験すべき重合体をチップ状とし、これを大 過剰の熱水(80℃)に入れ、24時間撹拌を行なっ たときに、該重合体の重量の減少が5重量%以下 であることをいう。このようなポリエステルに含 有されるスルホン酸金属塩基含有ジカルボン酸と しては、スルホテレフタル酸、5-スルホイソフ タル酸, 4-スルホフタル酸, 4-スルホナフタ

上記スルホン酸金属塩基を有するジカルボン酸以外のジカルボン酸としては、芳香族、脂肪族、脂環族のジカルボン酸がいずれもが使用され得るが、芳香族ジカルボン酸が50モル%以上、好ましくは70モル%以上の割合で含有される。芳香族ジ

1 1

接着性能を高める場合もあるが、過剰であると得 られるポリエステルの水分散性を低下させる。

被覆層に用いられるボリエステルに含有されるグリコール成分としては、炭素数 2 ~ 8 個の脂肪族グリコールまたは炭素数 6 ~12 個の脂環族グリコールが用いられる。このようなグリコールとしては、エチレングリコール、 1,2ープロパンジオール、 1,4ープタンジオール、 1,4ープタンジオール、 1,2ーシクロヘキサンジメタノール、 1,4ーシクロヘキサンジメタノール、 1,4ーシクロヘキサンジメタノール、 ジェチレングリコール、 ジェチレングリコール、 ジェチレングリコール、 ジェチレングリコール、 ジェチレングリコール、 ドリエチレングリコール、 ジェチレングリコール、 ドリエチレングリコール、 ジェチレングリコール、 ドリエチレングリコール、 ジェチレングリコール、 ドリエチレングリコール、 ジェチレングリコール、 ドリエチレングリコール などがある。 炭素数12を超えるビスフェノール系化合物なども好適に用いられ得る。

上記ジカルボン酸成分と多価アルコール成分とを用い、通常、溶融重縮合法により、ポリエステルが調製される。例えば、上記各成分を直接反応させて水を留去しエステル化するとともに、重縮合を行なう直接エステル化法;あるいは上記ジカ

カルボン酸としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルソフタル酸、 2.6-ナフタレンジカルボン酸などがある。芳香族ジカルボン酸が過少であると、得られるポリエステルを含む組成物により形成される被膜の機械的強度、水存在下(特に熱水存在下)における接着性に劣る。

脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジ酸としては、1,3ーシクロペンタンが酸、1,3ーシクロペンタンが酸、1,3ーシクロペキサンジカルボン酸、1,4ーシクロペキサンジカルボン酸、1,4ーシクカルボン酸がある。このの非芳香は、カルボン酸酸がある。ジカルボン酸酸があるが、大力ののができるが、大力のでは、カーででは、1、2ーシクロペーンががある。ジカルボン酸酸が、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3ーシンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カンが、1、3・カン

1 2

ルボン酸成分のジアルキルエステルとグリコール 成分とを反応させてアルコールを留出しエステル 交換を行わせるとともに重縮合を行なうエステル 交換法などにより調製される。溶融重合法の他, 溶液重縮合法,界面重縮合法なども採用され得る。

このようにして得られる水不溶性かつ水分散性のポリエステルは、そのガラス転移温度(Tg)が100℃以下であることが必要である。ガラス転移温度は、好ましくは80℃以下、さらに好ましくは20~80℃である。ガラス転移温度が100℃を越えると、該ポリエステルを含む組成物を基材フィルムに塗布するときの造膜性が悪いため、得られる被覆層と基材フィルムとの密着性がある。上記ガラス転移温度の下限値は特に制限されないが、得られる被覆フィルムのブロッキング性や耐熱水性を考慮すると20℃以上であることが好ましい。

被覆層に用いられる組成物に含有される樹脂の うちポリウレタン(b)もまた、実質的に水不溶性で ありかつ水分散性である。ここでいう実質的に水不溶性であるとは、上記ボリエステル(a)の場合と同様の意義を有する。このようなポリウレタン(b)としては、ポリエステルポリオールとジイソシアネート類とから得られるポリウレタン;または該ボリウレタンをプレボリマーとし、これにジオールまたはジアミンのような2個以上の活性水素を有する低分子化合物を作用させて得られるポリウレタンが用いられる。

上記ポリエステルポリオールは、ジカルボン酸とグリコールとの反応によって得られる。これらのジカルボン酸およびグリコールとしては、上記ポリエステル(a)を構成し得るジカルボン酸およびグリコールと同様の化合物が用いられ得る。ジカルボン酸成分のうち芳香族ジカルボン酸としては、アジピン酸、セバシン酸としては、アジピン酸、セバシン酸としては、アジピン酸、セバシン酸としては、アジピン酸、セバシン酸としては、炭素数4以上のアルキレングリコール類(例えば、ブタンジオール、ヘキサンジオール)と、脂環族

1 5

記ジオールとしては1,6-ヘキサンジオールなどが、ジアミンとしてはヘキサメチレンジアミンなどが用いられ得る。

上記ポリエステル(a)およびポリウレタン(b)は、被覆層を形成する組成物中に95:5~10:90、好ましくは90:10~50:50の重量比で含有される。ポリエステル(a)が過剰であると、得られた被覆フィルムと蒸着層との水存在下における接着性に劣り、ポリウレタン(b)が過剰であると被覆層の基材への密着性および被膜形成性に劣る。

被覆層を形成する組成物には、上記水不溶性ポリエステル(a)およびポリウレタン(b)に加えて架標性を有する樹脂成分が加えられていてもよいアジン系、エポキシ系、アジン系、ウレタン系などの樹脂がある。これらを含すさせることにより得られる被覆層のブロッキングを防止したり耐溶剤性を向上する効果が得られる。しかし、これらを含む組成物の水系分散でないたりにないの安定性を低下させたり、得られる被覆フィルムを溶融して再利用するのが難しいという欠点があ

グリコール類 (例えば、シクロヘキサンジメタノール) またはビスフェノール系化合物とを併用することが好ましい。ポリエステルポリオールは、上記ジカルボン酸およびグリコールを、(a)のポリエステルと同様の方法により重縮合させて調製され得る。

このようにして得られるボリエステルボリオールに反応させるジイソシアネート類としては、芳香族、脂肪族、および脂環族ジイソシアネートがいずれも使用され得る。例えば、トルエンジイソシアネートのような芳香族ジイソシアネートが好適である。このような芳香族ジイソシアネートを用いて得られるボリウレタンを含む組成物が形成する被覆膜は強度が高く、得られる被覆フィルムの蒸着層との水存在下における接着性にも優れる。ポリウレタン(b)は、上記ポリエステルポリオー

ボリウレタン(b)は、上記ボリエステルボリオー ルに上記ジイソシアネートを通常の方法により反 応させて得られる。さらに、ジオール、ジアミン などの2個以上の活性水素を有する低分子化合物 を反応させて鎖延長させることも可能である。上

16

る。従って、上記架橋成分の添加は、目的に応じ て適宜行われる。

基材フィルム上に被覆されるべき上記組成物は、種々の方法により水性分散液とされる。例えば、上記水不溶性ポリエステル(a)については、該ポリエステル微粒子を熱水中に加えて強撹拌下で分散させる方法;上記水不溶性ポリエステルを水溶性

有機化合物とともに水に分散させる方法などが採 用され得る。これらのうち、水溶性有機化合物( 通常, 有機溶剤)を用いる方法が特に好適である。 使用される有機化合物は、その沸点が通常、60~ 200 ℃であり、20℃で1 ℓ の水に対する溶解量が 20g以上の化合物が用いられる。それには、脂肪 族および脂環族のアルコール、エーテル、エステ ル、ケトンなどがある。アルコール類としては、 メタノール, エタノール, イソプロパノール, n - ブタノールなどの1価アルコール類;エチレン グリコール、プロピレングリコールなどのグリコ ール類;およびメチルセロソルプ,エチルセロソ ルプ、n-プチルセロソルプなどのグリコール誘 導体がある。エーテル類としては、ジオキサン、 テトラヒドロフランなどが: エステル類としては, 酢酸エチルなどが; ケトン類としては、メチルエ チルケトンなどがある。これらの水溶性有機化合 物は、2種以上を併用することもできる。上記化 合物のうち、水への分散性、およびフィルムへの 塗布性能からブチルセロソルブおよびエチルセロ

ソルブが好適に用いられ得る。

このような水溶性有機化合物を用いてポリエステル(a)の水性分散液を調製するには、上記ポリエステルチップと上記水溶性有機化合物とを50~200℃で混合し、これに水を加えて撹拌し、分散させる方法;上記50~200℃で混合して得られる混合物を水に加えて撹拌し、分散させる方法;あるいは、上記ポリエステル、水溶性有機化合物および水の3者を40~120℃で撹拌し分散させる方法が採用される。分散のために乳化剤を使用することも可能であるが、この場合には得られる被覆膜の耐水性がやや低下する。

上記ポリウレタン(b)については、該ポリウレタン(b)については、該ポリウレタン微粒子と乳化剤とを水中に加え、強撹拌下で分散させる方法;該ポリウレタンを合成するときに、未端にイソシアネート基を有するポリウレタン(プレポリマー)、鎖延長剤および乳化剤を水中で強撹拌して反応させ、機械的剪断力による分散化と高分子量化を同時に行う方法;ポリウレタンの側鎖または未端に水酸基、アミノ基、カルボキシ

1 9

ル基などのイオン性基を導入することにより自己 乳化性を付与して分散させる方法などが用いられ る。得られる被膜の耐水性を考慮すると、乳化剤 を使用しない方法が望ましい。

上記ポリエステル(a)およびポリウレタン(b)の分散液を混合し、さらに必要に応じて各種添加物が、加えられ、あるいは上記分散工程においてこれらの添加剤が適宜添加されて均一な水系分散液が調製される。

上記水系分散液は、上記基材フィルム上に既知の方法により塗工される。例えば、溶融・押出により得られた未延伸の基材フィルム、該未延伸フィルムを一軸もしくは二軸延伸した基材フィルムとに上記分散液の塗工が行われ、必要に応ご伸出よび後加熱処理が行われる。未延伸または、一軸方向に延伸した基材フィルムが、被覆層の密理して得られる二軸配向フィルムが、被覆層の密発性、経済性などの点から好適である。特に作業性の面からは、一軸延伸した基材フィルム上に分

2 0

散液を塗工し、次に直交する方向に延伸して二軸 延伸フィルムを得る方法が好適である。上記水性 分散液の塗工には、ロールコーティング法(グラ ビア法、リバース法など)、ナイフコーティング 法、ロッドコーティング法、ノズルコーティング 法、エアーナイフコーティング法など既知の方法 がいずれも採用され得る。塗工量は、目的に応じ て決められるが、通常、二軸延伸などを行い最終 的に得られる被覆フィルムの単位面積 (m²)上に 存在する組成物量は、 0.005~5 g, 好ましくは 0.01~1 g である。塗工量が0.005g/ m² を下ま わると所期の効果が得られず、5g/m²を越える と得られる被覆フィルムのプロッキングが生じや すい。組成物水分散液を塗工する際には、必要に 応じて、基材フィルム表面にコロナ処理、または 物理的、化学的表面処理が行われてもよい。

このようにして得られる被覆ポリエステルフィルム表面に無機物が蒸着される。蒸着されるべき無機物としては、金属、金属酸化物、金属以外の無機酸化物などが用いられる。上記金属としては、

金、銀、アルミニウム、亜鉛、錫、銅、ニッケル、 鉄, コバルト, クロム, マンガン, パラジウム, チタン、インジウムなどが用いられる。特にアル ミニウムが汎用される。無機酸化物としては酸化 硅素化合物などが用いられる。これらは1種もし くは2種以上が組み合わせて用いられる。これら の無機物は、通常の方法で上記被覆フィルムの被 覆膜表面に蒸着される。真空蒸着法などが好適に 用いられる。このようにして得られる蒸着ポリエ ステルフィルムは、各種用途に用いられる。特に, 被覆層上に金属や金属酸化物を蒸着して得られる **蒸着層上に、各種樹脂素材でなるシートもしくは** フィルムを積層して食品包装材料などに好適に利 用することが可能であり、このような積層体は熱 水中に浸漬しても剝離が起こらない。上記積層す べきシートやフィルムを構成する樹脂材料として は、ポリエチレン、ポリプロピレン、各種アイオ ノマー、エチレンー酢酸ビニル共重合体、ポリ塩 化ビニリデン共重合体、ポリエステル、ポリアミ ドなどが用いられる。本発明の蒸着ポリエステル

フィルムは、このように、基材フィルム上に特定の組成を有する樹脂組成物が積層され、該被覆層上に蒸着層が形成されている。そのため、基材と被覆との層間接着性、および被覆層と蒸着層との層間接着性に優れる。特に水の存在下における接着性に極めて優れる。そのため、本発明の蒸着ポリエステルフィルムは、熱水殺菌処理などが行われる食品包装用フィルムとして特に好適に用いられる。

(以下余白)

2 3

#### (実施例)

以下に本発明を実施例について述べる。

# 実施例1

(A) ポリマーおよび水系分散液の調製:まず、ポリエステル(a)を次の方法により調製した。ジカルボン酸成分としてジメチルテレフタレート49モル% (ジカルボン酸成分全体の), ジメチルイソフタレート49モル% (ジカルボイソフタかけ、アイン・カールが10モル% (グリコール50モル% (グリコール50モルグリコール50モルグリコール50モルグリコール50モルグリコール50モルグリコール50モルが10を用い、常法によりエステルが得られた。得られたボリエステルが得られた。得られたボリエステル 300重量部とカープチルセロした。これに野田社会が10米の均一な淡白色水系分散液を得た。

次に、ポリウレタン(b)を次の方法により調製した。ジカルボン酸成分としてアジピン酸を;そし

2 4

てグリコール成分として1、4 ープタンジオール80 モル% (グリコール成分の), およびピスフェノールAのプロピレンオキサイド (1 モル)付加物 20モル%を用いてポリエステル (ポリエステルボリオール)を得た。このポリエステルにトルエンジイソシアネートを作用させてウレタンポリマーを得た。これをプレポリマーとし、1、6 ーヘキサンジオールを作用させて鎖延長すると共にアミノカルボン酸塩を未端に反応させ、水不溶性でかつ水分散性のポリウレタン(b)を得た。これを撹拌しながら熱水中に分散させ、25%水系分散液を得た。

上記ポリエステル(a)の水系分散液およびポリウレタン(b)の水系分散液を、イオン交換水およびイソプロピルアルコールの等量混合液中に加え、それぞれの固形分が4%および1%となるようにし、樹脂固形分が合計で5%の均一な分散液を得た。

(B) 蒸着フィルムの調製:ポリエチレンテレフタレートを  $280\sim300$  Cで溶融押出し、15 Cの冷却ロールで冷却して、厚さ約 $150~\mu$ mの未延伸フィルムを得た。この未延伸フィルムを、周速の異

なる85℃の一対のロール間で縦方向に 3.5倍延伸した。次いで、(A) 項で得られたポリエステル(a) およびポリウレタン(b)を含む水系分散液をロールコーター方式で塗布し、70℃の熱風で乾燥し、次いでテンターで98℃で横方向に 3.5倍延伸し、さらに200 ~ 210℃で熱固定し、厚さ12μm の二軸延伸コーティングポリエステルフィルムを得た。最終的なコート剤(被覆用組成物)塗布量は約0.04g/m²であった。得られた被覆フィルムの被覆層を形成する樹脂の性質、配合剤合などを表1に示す。この被覆フィルムの被覆層表面に、アルミニウムを600 人の厚みに蒸着した。

(C) 蒸着フィルムの性能評価:(B) 項で得られた蒸着フィルムの蒸着層表面に厚さ60μm の未延伸ポリプロピレン(PP)シートを通常のドライラミネート法により積層した後、エージング処理を行った。得られた積層体を15㎜幅の短冊状にカットし、95℃以上の沸騰水に30分間浸漬した(ボイル処理)。別のサンプルを用いて 120℃の高圧水中で30分間浸漬処理する実験(レトルト処理)も行

なった。

上記未処理、ボイル処理およびレトルト処理後の積層体の端部のPPフィルムと基材フィルムとを一部剝離し、剝離した端部をそれぞれ東洋ボールドウィン社製テンシロンのチャックに固定し、200mm/分の速度で長さ方向に引っ張り、T型剝離を行なった。同様の条件下において剝離界面に水滴をつけつつ行なう剝離実験を別に行なった。それぞれの層間接着力(g/15m)を表2に示す。

### 実施例2

ネオペンチルグリコールの代わりにシクロへキサンジメタノールを使用し、ガラス転移温度が82 でのポリエステル(a)を得たこと以外は実施例1と同様である。得られた蒸着フィルムの基材被覆層を形成する樹脂の性質、配合割合などを表1に示す。蒸着フィルムの性能評価を表2に示す。後述の実施例3~5および比較例1~8の結果についてもあわせて表1および表2に示す。

2 7

# 実施例3

トルエンジイソシアネートの代わりにイソホロンジイソシアネートを用いたこと以外は実施例1と同様である。

## 実施例4

ジカルボン酸成分としてテレフタル酸(50モル%)およびイソフタル酸(50モル%)を、そしてグリコール成分として、エチレングリコール(40モル%)およびジエチレングリコール(40モル%)を用いてボリエステルポリオールを得、これにジイソシアネート成分としてヘキサメチレンジィソシアネートを作用させてウレタンボリマー(プレボリマー)を調製したこと以外は実施例1と同様である。

#### 実施例5

ポリエステル(a) およびポリウレタン(b) の配合割合を20:80 (重量比) としたこと以外は実施例 1と同様である。

#### 比較例1

ポリエステル(a)を構成するジカルボン酸成分と

2 8

して、ジメチルテレフタレート23モル%、ジメチルイソフタレート22モル%、アジピン酸58モル%、そして5-スルホイソフタル酸ナトリウム2モル%を使用し、ガラス転移温度が5℃のポリエステルを得たこと以外は実施例1と同様である。

#### 比較例2

ポリエステル(a)を構成するジカルボン酸成分として、ジメチルテレフタレート45モル%、ジメチルイソフタレート45モル%、そして5-スルホイソフタル酸ナトリウム10モル%を使用したこと以外は実施例1と同様である。

## <u>比較例3</u>

ポリエステル(a)を構成するジカルボン酸成分として、ジメチルテレフタレート50モル%、ジメチルイソフタレート40モル%および5ースルホイソフタル酸ナトリウム10モル%を;そして、グリコール成分として、エチレングリコール50モル%およびポリエチレングリコール (分子量4000)50モル%を使用したこと以外は実施例1と同様である。

#### 比較例 4

ボリエステル(a)を構成するジカルボン酸成分として、ジメチルテレフタレート70モル%、ジメチルイソフタレート25モル%および5ースルホイソフタル酸ナトリウム5モル%を;そして、グリコール成分として、エチレングリコール30モル%およびピスフェノールAエチレンオキサイド付加物70モル%を使用し、ガラス転移温度 103℃のポリエステルを得たこと以外は実施例1と同様である。比較例5

ポリエステル(a)およびポリウレタン(b)の配合割合を96:4 (重量比)としたこと以外は実施例1と同様である。

## 比較例6

ポリエステルポリオールの代わりにポリ (オキシテトラメチレン) グリコールを用い、これにトルエンジイソシアネートを作用させて、ポリエーテル型ポリウレタンを調製したこと以外は実施例1と同様である。

#### 比較例7

ポリウレタン(b)のみを固形分濃度で5%の割合で含有する水系分散液を用いたこと以外は実施例4と同様である。

## 比較例8

ポリエステル(a)およびポリウレタン(b)を含む水系分散液を塗布しなかったこと以外は実施例 1 と同様である。

(以下余白)

3 1

3 2

表 1

	ポリエステル(a)				ポリウレタン(b)		(0) ((1)
	ジカルボン酸(モル%)		T g (°C)	水溶性	ポリオール成分 (モル%)	水溶性	(a) / (b) (重量比)
	[SO:] 含有成分	芳香族成分		水倍性	(42%)	小份性	
実施例1	2	100	69	不溶	ポリエステル型	不溶	80/20
実施例2	2	100	82	不溶	ポリエステル型	不 溶	80/20
実施例3	2	100	69	不 溶	ポリエステル型	不 溶	80/20
実施例4	2	100	69	不溶	ポリエステル型	不溶	80/20
実施例5	2	100	69	不溶	ポリエステル型	不 溶	20/80
比較例1	2	47	5	不溶	ポリエステル型	不溶	80/20
比較例2	10	100	72	不溶	ポリエステル型	不溶	80/20
比較例3	10	100	<0	可溶	ポリエステル型	不溶	80/20
比較例4	5	100	103	不 溶	ポリエステル型	不 溶	80/20
比較例5	2	100	69	不溶	ポリエステル型	不溶	96 / 4
比較例6	2	100	69	不溶	ポリエーテル型	不 溶	80/20
比較例7	_		_	_	ポリエステル型	不溶	0/100
比較例8	-	_	_		-	-	

表 2

	処理なし		ボイル処理		レトルト処理		蒸着面均一性
	水なし	水付加	水なし	水付加	水なし	水付加	73 — III
実施例1	520	420	350	330	380	340	0
実施例2	550	400	390	340	320	300	0
実施例3	480	390	380	330	380	330	0
実施例 4	480	370	440	370	390	320	0
実施例 5	460	360	410	350	340	360	0
比較例1	480	400	80	40	40	10	0
比較例 2	420	100	120	60	80	40	0
比較例3	360	30	30	0	. 0	0	0
比較例4	340	80	150	30	120	10	0
比較例 5	360	300	150	20	60	0	Δ
比較例6	320	190	120	20	70	50	×
比較例7	200	150	220	180	230	200	×
比較例8	250	20	60	0	20	0	

表1および2から、本発明の蒸着ポリエステル フィルムは、基材フィルムと蒸着層とが熱水存在 下においても優れた接着性を示すことがわかる。 これに対して、ポリエステル(a)およびポリウレタ ン(6)を含む組成物でなる被覆層が形成されていな い比較例8のフィルムはこのような効果が得られ ない。組成物がポリウレタン(b)のみを含む場合に は、均一な被覆層が得られず、そのため、蒸着層 との接着性が充分ではなく,蒸着面も均一でない。 被覆層を形成する組成物中のポリエステル向また はポリウレタン(b)の組成が特許請求の範囲から外 れる場合には, 基材と蒸着層との充分な接着効果, 特に熱水存在下における充分な接着効果が得られ ない(比較例1~3および5)。比較例4のよう にポリエステル(a)のTgが高い場合、および比較例 6のようにポリウレタン(b)がポリエステルポリオ ールではなくポリエーテルポリオールを用いて調 製された場合にも蒸着層の充分な接着効果が得ら れない。

3 4

#### (発明の効果)

本発明によれば、このように、無機物蒸着層を 有し、該層と基材フィルムとの接着性に優れた蒸 着ポリエステルフィルムが得られる。蒸着層と基 材フィルムとの接着力は水、特に熱水の存在下に おいても充分である。このような蒸着フィルムは 食品包装用フィルム、装飾用材料、各種保護フィ ルムなどの用途に利用され、特に熱水による加熱 処理が行われる食品包装用フィルムに好適に用い られる。

以 上

代理人 弁理士 山本秀策